

BEST AVAILABLE COPY

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-121259

(43)Date of publication of application : 23.04.2002

(51)Int.Cl.

C08G 59/20

C08G 59/14

C08G 59/50

C08K 3/00

C08L 63/00

H01L 21/56

H01L 23/29

H01L 23/31

(21)Application number : 2000-318697

(71)Applicant : SUMITOMO BAKELITE CO LTD

(22)Date of filing : 19.10.2000

(72)Inventor : KATSURAYAMA SATORU

(54) LIQUID SEALING RESIN COMPOSITION, METHOD FOR PRODUCING
SEMICONDUCTOR DEVICE AND SEMICONDUCTOR DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a liquid sealing resin composition which can give a stage B resin cured product having a low stress property and excellent adhesivity.

SOLUTION: The liquid sealing resin composition comprises an epoxy resin having two or more functional epoxy group, a silicone-modified liquid epoxy resin having a disiloxane structure represented by formula (1), a diaminodiphenylsulfone, an inorganic filler, and a high boiling point solvent, and is characterized by containing a curing agent in one chemical equivalent amount per 100 pts.wt. of all the epoxy resins, containing the high boiling point solvent in an amount of 5 to 20 pts.wt. per 100 pts.wt. of all the resins, and giving its cured product whose modulus in tension is ≤ 5 GPa.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

12.05.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

DERWENT-ACC-NO: 2002-512386

DERWENT-WEEK: 200309

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Liquid resin composition for sealing area-mounted semiconductor devices, comprises silicon-modified liquid epoxy resin, diaminodiphenylsulfone, inorganic filler and high-boiling point solvent

PATENT-ASSIGNEE: SUMITOMO BAKELITE CO LTD[SUMB]

PRIORITY-DATA: 2000JP-0318697 (October 19, 2000)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 2002121259 A	April 23, 2002	N/A	008	C08G 059/20

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP2002121259A	N/A	2000JP-0318697	October 19, 2000

INT-CL (IPC): C08G059/14, C08G059/20, C08G059/50, C08K003/00, C08L063/00, H01L021/56, H01L023/29, H01L023/31

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2002121259A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - Liquid sealing resin composition comprises :

- (1) epoxy resin comprising bi-functional or more functional epoxy group;
- (2) silicon-modified liquid epoxy resin comprising disiloxane structure;
- (3) diaminodiphenylsulfone;
- (4) inorganic filler; and
- (5) high-boiling point solvent (5-20pbw) and has tensile modulus of 5 GPa after curing.

DETAILED DESCRIPTION - Liquid sealing resin composition comprises :

- (1) epoxy resin comprising bi-functional or more functional epoxy group;
- (2) silicon-modified liquid epoxy resin comprising disiloxane structure of formula (I);
- (3) diaminodiphenylsulfone (same equivalent to all epoxy resins);
- (4) inorganic filler; and
- (5) high-boiling point solvent (5-20pbw) and has tensile modulus of 5 GPa after curing.

Ai = alkyl or phenyl.

USE - The resin composition is suitable for sealing semiconductor, non conductive paste or non conductive film for mounting flip chip or wafer level chip scale package.

ADVANTAGE - The resin composition can be in B-stage and has low elasticity and high reliability and decreases warpage of package. The composition makes it possible to mount semiconductor of high performance.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: LIQUID RESIN COMPOSITION SEAL AREA MOUNT SEMICONDUCTOR DEVICE
COMPRISE SILICON MODIFIED LIQUID EPOXY RESIN INORGANIC FILL HIGH
BOILING POINT SOLVENT

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the liquefied closure resin constituent for shock resistance, an adhesive property, and the semiconductor devices with which it has especially a low elastic modulus, and the closure of the curvature of a hardened material is carried out by the method of application especially in a wafer front face about a very small liquefied closure resin constituent.

[0002]

[Description of the Prior Art] The demand of dependability to the resin ingredient which is a circumference ingredient is becoming severe with enlargement of a semiconductor chip, the formation of many pins of a package, and diversification every year in recent years. Although the package which pasted up the semiconductor chip on the leadframe conventionally and was closed by mold resin was in use, packages like a ball grid array (BGA) have been increasing in number from the limitation of the formation of many pins. The closure of the BGA is carried out with mold resin or liquefied resin. However, in the case of liquefied resin, for unsymmetrical structure, curvature may occur after hardening and joining with a ball may become inadequate after mounting.

[0003] This is to restrict the addition of an inorganic filler compared with a mold resin compound, mainly in order to maintain liquefied nature, and for curvature to occur by the heat shrink. Moreover, stress occurs inside a liquefied resin hardened material for this curvature to generate, and there is a possibility that a crack may arise in a reliability trial, especially a spalling test. This crack will become remarkable if the configuration of the field of a closure part becomes a rectangle. The increment in stress and embrittlement by the high elastic modulus at the time of cooling in a spalling test can be considered as a cause by which this crack happens.

[0004] Furthermore, the flip chip mounting method appeared from a demand called high integration of IC chip, and densification and the miniaturization of an IC package, and QFP etc. has shifted to the compact package from the mold type large-sized package. Furthermore, a chip scale package and a wafer level package are devised from a viewpoint of package production at thin-shape-izing and the cost reduction of a package, and the same process, package mounting aiming at protection of IC is performed using the under-filling method, the potting method or the printing method, the spin coat method, etc. in connection with it, and liquefied resin is used according to various package properties. However, if it becomes such a special package, it must apply to a thin mother board and a thin wafer, and also in order to raise a package property, low curvature-ization of a package will serve as an important problem.

[0005] Moreover, in recent years, there is a demand of the package closure to the chip of large-sized size or a chip with a special form, and also in order to raise the connection dependability in a chip scale package, the surface smooth nature of the hardened material of a liquefied closure resin constituent becomes indispensable.

[0006] Generally liquefied closure resin has resistance greatly inferior in the elastic modulus at the time of cooling, and embrittlement to a crack, although an epoxy resin, cyanate resin, etc. are generally used. Furthermore, since hardening contraction of a hardened material was large, there was a fault that the

copra nullity of a package could not be maintained. Then, the cure of adding (2) low stress agent which lowers the crosslinking density of (1) hardened material as an approach of solving these troubles can be considered. However, in the case of (1), an adhesive property is inferior on the contrary at the time of heat, and a limitation is in the addition from the viscous relation at the time of an activity about (2), and it cannot be said to be an effective approach.

[0007] Although silicone resin is raised as a candidate as resin for liquefied closure resin, and it is improvable about the above-mentioned property, since the permeability of moisture is large, there is a problem that corrosion arises into the circuit part of a chip by steam diffusion. The liquefied closure resin which there is [resin] a problem that a fluidity is conversely inferior when an inorganic filler is added together with the member which furthermore sticks the coefficient of linear expansion of the liquefied closure resin using silicone resin, in order to lessen curvature, and reconciled low curvature nature and the fluidity of resin did not have former. Moreover, it had the above-mentioned property and the liquefied resin ingredient in which the formation of B-stage is possible did not have former, either.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention offers the liquefied closure resin constituent in which the formation of B-stage excellent in low stress nature and an adhesive property is possible, makes it possible to give little package of curvature using those resin, and offers the semiconductor device excellent in thermal shock resistance.

[0009]

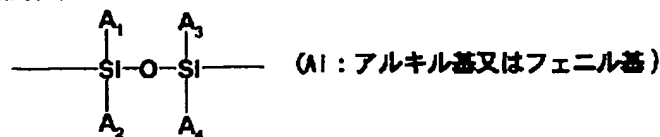
[Means for Solving the Problem] The epoxy resin with which this invention has the epoxy group of two or more organic functions, the silicone denaturation liquefied epoxy resin which has the disiloxane structure expressed with a general formula (1), In the liquefied closure resin constituent which consists of diaminodiphenyl sulfone, an inorganic filler, and a high-boiling point solvent It is the liquefied closure resin constituent whose modulus of elasticity in tension of the hardened material of 5 - 20 weight section implication and this liquefied closure resin constituent is 5 or less GPas about a high-boiling point solvent to the equivalent section and all the epoxy resin 100 weight sections to all the epoxy resin 100 weight sections in a curing agent. Furthermore, a silicone denaturation liquefied epoxy resin is shown by the general formula (2) as a desirable gestalt. The bisphenols (b) expressed with the silicone denaturation liquefied epoxy resin (a) whose m of a silicone denaturation liquefied epoxy resin a silicone denaturation liquefied epoxy resin is indicated to be by the general formula (2) is 0, and a general formula (3) are compounded by the pyrogenetic reaction. a silicone denaturation liquefied epoxy resin -- the hydroxyl-group mole ratio of epoxy group mole-ratio [of mole-ratio { (a) of a silicone denaturation liquefied epoxy resin (a) and bisphenols (b) } / (b) -- } -- the range of 1-10 -- a pyrogenetic reaction -- compounding -- The epoxy resin which contains the epoxy group of two or more organic functions in [all] an epoxy resin is contained 15 to 50% of the weight. The mean particle diameter of an inorganic filler is 0.5-10 micrometers, a maximum grain size is 27 micrometers or less, and it is the liquefied closure resin constituent in which the formation of B-stage is possible to a liquefied closure resin constituent, including an inorganic filler 20 to 40% of the weight.

[0010] (1) The process which applies on a wafer the liquefied closure resin constituent in which B-stage is possible, (2) The dicing of the process and (3) this wafer which form a liquefied closure resin constituent into B-stage is carried out. In the manufacture approach of the semiconductor device which consists of a sticking-by-pressure process by joining to the process which piece[of an individual]-izes a semiconductor device, and the semiconductor device and substrate which were piece[of (4) individuals]-ized, carrying out a heating flow of the liquefied closure resin constituent formed into B-stage by coincidence, and cooling This liquefied closure resin constituent is the manufacture approach of the semiconductor device which is the above-mentioned liquefied closure resin constituent. Moreover, it is the semiconductor device manufactured using the above-mentioned liquefied closure resin constituent.

[0011]

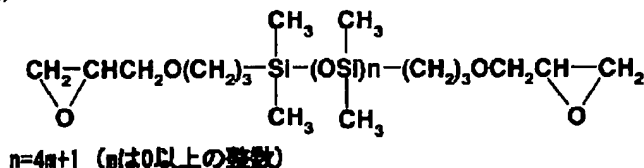
[Formula 4]

一般式(1)



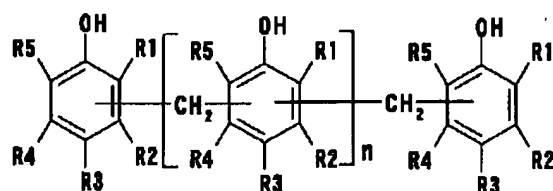
[Formula 5]

一般式(2)



[Formula 6]

一般式(3)



R_i ($i=1, 2, 3, 4, 5$) : 炭素数1~3のアルキル基
又はアリル基

[0012]

[Embodiment of the Invention] This invention is explained to a detail. It is glycidyl ether which has biphenyl frames which have mono-hydroxy naphthalene or a dihydroxy naphthalene frame, for example, such as diglycidyl ether and tetramethyl biphenol, as an epoxy resin which has the epoxy group of two or more organic functions used by this invention, and it is desirable to have crystallinity in ordinary temperature. As for the addition, it is desirable that they are 20 - 40% of the weight of all the epoxy resins that are the sum total of the epoxy resin which has the epoxy group of two or more organic functions, and the below-mentioned silicone denaturation liquefied epoxy resin. If the property of a crystalline epoxy resin does not appear that it is less than 20 % of the weight, but the remelting property after the formation of B-stage deteriorates, or the fault of adhesion deteriorating arises and 40 % of the weight is exceeded, a low elastic modulus is spoiled and it may become weak at thermal shock resistance.

[0013] By the system which uses a filler for diaminodiphenyl sulfone as a curing agent like the after-mentioned, since there is a possibility of becoming weak when B-stage is formed, as an epoxy resin, weight per epoxy equivalent is 200 or more, and it is desirable for an epoxy group to be [for the thing of two or more organic functions] a principal component. When the epoxy resin equivalent is smaller than 200, the resin after the formation of B-stage is weak, and it is for producing the chip of resin etc. Moreover, since it is used for semi-conductor mounting, as for the ionicity impurity, especially hydrolysis nature chlorine of an epoxy resin, it is desirable that it is 1000 ppm or less.

[0014] As a silicone modified epoxy resin which has the disiloxane structure expressed with the general formula (1) used by this invention, it is required in the frame to have mono-disiloxane association shown by the general formula (1). As the example, the silicone modified epoxy resin shown by the general formula (2) Independence or this silicone modified epoxy resin, The thing reacted and obtained in this silicone modified epoxy resin and the compound which has the permutation term which can react, or the commercial epoxy resin which does not have disiloxane structure like bisphenol A or a bisphenol female mold epoxy resin, It is not this limitation although what reacts with the compound which has the mono-disiloxane structure which has an epoxy group, and a carboxylic acid, an amine and the substituent to which thiols can react, and is shown by the general formula (1), and is obtained is mentioned. Moreover,

it is desirable to perform these reactions by the basis of a under [an overepoxy resin]. The reactant which it is shown by the general formula (2), and the silicone modified epoxy resin and bisphenols which are $m=0$ are made to react by the basis of a under [an overepoxy resin], and is obtained in it is suitable for this invention. Even if it is $m=1$ or more, it is possible to reduce an elastic modulus and to make thermal shock resistance discover, but since possibility of spoiling adhesion exists, $m=0$ is more desirable.

[0015] As an example of a reaction of the silicone modified epoxy resin shown by the general formula (2), and bisphenols, bisphenols (b) which are expressed with the epoxy resin (a) of a general formula (2) and a general formula (3) are mixed, a solvent is added as occasion demands, and it is made to react on conditions 100 degrees C or more. As equivalent ratio {the hydroxyl equivalent of weight-per-epoxy-equivalent [of (a)]/(b)}, the pyrogenetic reaction under the superfluous existence of an epoxy group is desirable, and it is more desirable for (a)/(b) to be 1-10. Since an epoxy group does not remain that it is less than one, even if this adds liquefied phenol, it is for not reacting any longer and is because there is a possibility of the silicone modified epoxy resin which is an unreacted raw material remaining if it becomes ten or more, and polluting an edge strip as out gas during hardening. The modulus of elasticity in tension of the hardened material of a liquefied closure resin constituent is 5 or less GPas, and is 3 or less GPas preferably. When the modulus of elasticity in tension of the hardened material of a liquefied closure resin constituent exceeds 5GPa(s), there is a problem that the crack by the heat-resistant impact increases.

[0016] As an example of bisphenols, bisphenol A, Bisphenol F Bisphenol S, tetramethyl bisphenol A, the tetramethyl bisphenol F The tetramethyl bisphenol S, dihydroxy diphenyl ether, A dihydroxy benzophenone, an o-hydroxy phenol, an m-hydroxy phenol, A p-hydroxy phenol, biphenol, tetramethyl biphenol, An ethylidene bisphenol, a methylethylidene screw (methyl phenol), alpha-methyl benzylidene bisphenol, a cyclohexylidene bisphenol, an arylation bisphenol, etc. may be mentioned, these may be independent, or it may mix and they may be used.

[0017] The curing agent used by this invention has a desirable diaminodiphenyl sulfone system curing agent. This is because it is desirable although the thermosetting liquefied resin constituent in which the formation of B-stage is possible is obtained. Although the equivalent thing of the addition of diaminodiphenyl sulfone is desirable, even if it does not double the equivalent to the total epoxy resin equivalent in the range which does not spoil a resin hardened material property, it does not interfere. However, since the lack of hardening will be urged or the working life (pot life) and storage working life (shelf life) as a product will be spoiled if the equivalent is shifted too much, it is not desirable.

[0018] As an example of the inorganic filler used by this invention, a calcium carbonate, a silica, an alumina, nitriding aluminum, etc. are mentioned, and gold, silver, copper, nickel, aluminum, carbon, etc. are mentioned as an example of a conductive filler. Although two or more these may be mixed by the application, in a conductive case, the silica of silver is desirable in a case insulating at dependability and the point of cost. As for the addition, it is desirable that it is 20 - 60% of the weight of a liquefied resin constituent in order to maintain the property (moisture resistance, workability) as liquefied resin. It is because it shifts from the intention of this invention that the rise of product viscosity will be drawn if it exceeds 60 % of the weight, and cause [when less than 20 % of the weight, moisture resistance is inferior, and] trouble to workability, and it is a low elastic modulus. As for the inorganic filler of this invention, it is desirable that mean particle diameter is [a maximum grain size] 27 micrometers or less in 0.5-10 micrometers. When the viscosity of a liquefied resin constituent becomes it high that mean particle diameter is less than 0.5 micrometers, handling nature worsens, there is a problem that it becomes impossible that it is hard to respond to the wafer and substrate which have a complicated front face when mean particle diameter exceeds 10 micrometers, and a maximum grain size exceeds 27 micrometers, there is a problem that it can be hard to set up spreading thickness thinly.

[0019] A high-boiling point solvent is used in this invention. As a high-boiling point solvent, there are ring type ketones and ethylene glycol, such as gamma-butyrolactone, etc., for example. As an addition of a high-boiling point solvent, a high-boiling point solvent is 5 - 20 weight section to all the epoxy resin 100 weight sections. If high-boiling point solvents are under 5 weight sections, resin ingredient viscosity

becomes high, if there is a problem of being inferior to workability and a high-boiling point solvent exceeds 20 weight sections, the viscosity of a system will fall too much, and there is a problem of crawling on a spreading side.

[0020] This invention can use a hardening accelerator. Generally as a hardening accelerator, it is used as a hardening accelerator of an epoxy resin, for example, and imidazole derivatives, phosphorus compounds, a diaza compound, a tertiary amine, etc. can be mentioned.

[0021] Moreover, even if it uses additives, such as the catalyst for promoting other resin and reactions other than the aforementioned indispensable component if needed, a diluent, a pigment, a coupling agent, a flame retarder, a leveling agent, and a defoaming agent, it does not interfere with a liquefied closure resin constituent.

[0022] The manufacture approach of the liquefied closure resin constituent used by this invention carries out weighing capacity of an epoxy resin (melting of the solid case is carried out with a solvent), diaminodiphenyl sulfone, the filler, etc., and they are made it to carry out homogeneity distribution using roll kneading etc. first. Furthermore degassing is carried out and it produces.

[0023] The modulus of elasticity in tension of the liquefied closure resin constituent by this invention is 3 or less GPa. When a modulus of elasticity in tension exceeds 3GPa(s), the stress relaxation nature at the time of a heat-resistant impact test becomes weak, and there is loam ***** in a poor package, such as a chip crack of a semiconductor device.

[0024] The manufacture approach of the semiconductor device of this invention applies a liquefied closure resin constituent to the wafer or chip with which the substrate or the electrical circuit was formed. The approach by which printing, dispensing, the spin coat, the imprint, etc. were known from the former can be used for the approach of applying a liquefied closure resin constituent. Print processes are desirable in it. This tends to control thickness and has the advantage that futility of the resin to be used can be lessened. Subsequently, it is the manufacture approach of the semiconductor device which consists of a sticking-by-pressure process which carries out the dicing of the process and wafer which form the applied liquefied closure resin constituent into B-stage, joins the process which piece[of an individual]-izes a semiconductor device, and the semiconductor device and substrate which were piece [of an individual]-ized, is made to carry out a heating flow of the liquefied closure resin constituent formed into B-stage by coincidence, and is cooled.

[0025] The liquefied closure resin constituent used by this invention is a resin constituent in which B-stage is possible. After applying a resin constituent as B-stage as used in the field of this invention is possible, a reaction can be advanced at comparatively low temperature, it can change into a tuck free-lancer's condition, and a reaction hardly advances one month or more by the storage temperature of ordinary temperature, but it has the property which can be remelted and pasted up at elevated temperatures, such as the time of bump junction.

[0026] The mechanism has a thing using the reactivity of active hydrogen and an epoxy resin, the approach of volatilizing the back solvent made to once dissolve a crystalline compound in a solvent, and making it into a tuck free-lancer, etc. The latter technique is taken in this invention. It is desirable to use a polar solvent as a solvent. What the compound which has polar groups, such as alcohols, phenols, and ketones, is mentioned as an example of a polar solvent, and has a high-boiling point is desirable. It is because there is a possibility of causing trouble to the solubility of the whole resin ingredient constituent as it is a nonpolar solvent. The manufacture approach of other semiconductor devices can use the conventional well-known approach.

[0027]

[Example] In the <example of manufacture of reactant of silicone modified epoxy resin (modified resin -1)> general formula (2), added triphenylphosphine 1g as a catalyst to 100g (weight per epoxy equivalent 181) of epoxy resins of $m=0$, and 18g (hydroxyl equivalent 114) of bisphenol A, it was made to react at 180 degrees C for 3 hours, and modified resin -1 was obtained.

[0028] In a <example of manufacture of reactant of silicone modified epoxy resin (modified resin -2)> general formula (2), add triphenylphosphine 1g as a catalyst to 100g (weight per epoxy equivalent 330) of epoxy resins of $m=1$, and bisphenol F(hydroxyl equivalent 100)18g, and it is made to react at 180

degrees C for 3 hours, and is modified resin. - 2 was obtained.

[0029] Weighing capacity was carried out according to the formula of an example 1-2 and the <example 1-3 of comparison> table 1, it kneaded by the mixer, and the liquefied resin constituent was produced after vacuum degassing. Next, in order to grasp a property, the following substitution properties were evaluated.

(1) Modulus of elasticity in tension : the liquefied closure resin constituent was applied by screen-stencil as an evaluation sample on the aluminum plate which has a 10.0x100.0x0.5mm cavity, and after making it form into B-stage with the curing oven for 100 degrees C / 180 minutes, what carried out standing for 60 minutes with 150-degree C curing oven was used. the test piece -- the product made from a cage en tech -- it measured by part for test period/of 1mm using tensilon / RTA-100, and it pulled from the obtained S-S curve, and the elastic modulus was evaluated.

(2) Curvature : after printing the liquefied closure resin constituent produced on the copper frame with silver plating with a thickness of 250 micrometers in magnitude with a magnitude of 15x6mm timely as evaluation of the curvature of a resin ingredient constituent and making B-stage form with the curing oven for 100 degrees C / 180 minutes, the 15x6x0.3mm silicone chip was mounted in 150 degrees C / 1 second, and carried out hardening adhesion in 150 degrees C / 60 minutes. The variation rate of the chip of a longitudinal direction was measured using a contact process surface roughness meter as a scale of low stress nature, and the amount of curvatures was measured by the difference of elevation.

(3) Bond strength : after applying a liquefied closure resin constituent to the front face in which the solder resist (PSR[by the solar ink company]-4000/CA- 40) was formed on the substrate made from BT resin, as an organic substrate and making B-stage form with the curing oven for 100 degrees C / 180 minutes, the silicone chip of 2x2mm angle was mounted after 150 degrees C / 1 second, and carried out hardening adhesion in 150 degrees C / 60 minutes. Pulling gage (manual die share on-the-strength measurement machine) measurement of the die share reinforcement was carried out as a standard of the adhesive strength of 240 degrees C / 10 seconds after.

(4) The dam material of the ingredient which added the detailed silica (trade name Aerosil) 5% of the weight, and was made to thicken was overly carried out to the liquefied closure resin constituent to evaluate and the same liquefied closure resin constituent, and the cavity of 10mmX20mmX1mm was beforehand formed in the substrate used by heat-resistant impact test: (3). The still more nearly same liquefied closure resin constituent as this cavity was applied and stiffened, and the sample was produced. This sample (n= 10) was applied to the -65 to 150 degrees C thermal cycling test, and the existence of the surface crack after 1000 cycles was observed.

[0030] The above-mentioned measurement result is shown in Table 1.

[Table 1]

表1

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
変性樹脂-1	100	100		100	100
変性樹脂-2			100		
結晶性ビフェニル 型エポキシ樹脂	50	100	100		50
ジアミノジフェニル スルホン	20	17	20	10	20
γ-ブチロラクトン	15	15	15	10	15
フィラー*1	55	60	50	50	120
B-ステージ性*2	非常に良好	非常に良好	良好	不良	良好
弾性率(GPa)	0.4	1.5	1.0	0.3	9.0
反り特性(μm)	5	9	9	3	110
接着強度 (N/2x2mm) 硬化後	30.0	54.0	10.0	17.4	44.0
B-ステージ 2週間後	31.2	53.2	9.4	N/A	44.2
B-ステージ 1ヶ月後	30.5	53.5	8.6	N/A	44.0
耐熱衝撃試験に よるクラック数	0/10	0/10	5/10	0/10	8/10

*1 spherical -- silica:mean-particle-diameter: -- 5 micrometers and maximum grain size:23micrometer*2 [0031] to which remelting nature makes it good 150 to be degrees C / to be promptly discovered within 2 secs As shown in Table 1, in the examples 1 and 2, the amount of curvatures to adherend was low, and since the stress concerning a package was eased, the result that it was strong also to a heat-resistant impact test was shown. Moreover, as for these liquefied closure resin constituents, it turned out that B-stage-ization can also be performed easily and the LIFE also has one month or more. However, like an example 3, depending on the epoxy resin used for a reactant, or bisphenols, B-stage nature could not attain low stress-ization of the reaction melt of a good thing, but the amount of curvatures became high and the result that thermal shock resistance was also inferior was obtained. On the other hand, in the example 1 of a comparison, although it is the ingredient which has a low modulus of elasticity, it is lacking in B-stage nature and contrary to the intention of this invention. Moreover, in the example 2 of a comparison, the formation of B-stage had the large amount of curvatures of a possible thing, and the modulus of elasticity became high, and the defect occurred to the heat-resistant impact test, without the ability easing stress concerning a package.

[0032]

[Effect of the Invention] By closing with the liquefied closure resin constituent of this invention, the liquefied closure resin constituent [B-stage is possible and] which it has a low modulus of elasticity and high-reliability, and can reduce the curvature of a package very much was able to be obtained. Semi-conductor mounting of high performance is attained with the liquefied closure resin constituent of this invention, and a industrial merit is large. As an application of this ingredient, furthermore, besides the diamond touch application of a device and a mother board The adhesives of the heat sink and substrate which are used by E-BGA (Enhanced Ball Grid Array) which possesses the heat sink of metal in order to raise heat leakage nature, Or it sets to mounting of a flip chip, the wafer level CSP (Chip Scale Package), etc. The closure of the object for die ATTACHI and bump protection, or a metal post is applicable to NCP (Non Conductive Paste), NCF (Non Conductive Film), etc. realizable to coincidence.

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

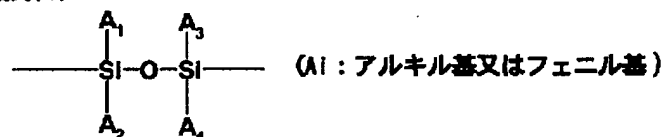
CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The epoxy resin which has the epoxy group of two or more organic functions, the silicone denaturation liquefied epoxy resin which has the disiloxane structure expressed with a general formula (1), In the liquefied closure resin constituent which consists of diaminodiphenyl sulfone, an inorganic filler, and a high-boiling point solvent The liquefied closure resin constituent characterized by the modulus of elasticity in tension of the hardened material of 5 - 20 weight section implication and this liquefied closure resin constituent being 5 or less GPas about a high-boiling point solvent to the equivalent section and all the epoxy resin 100 weight sections in a curing agent to all the epoxy resin 100 weight sections.

[Formula 1]

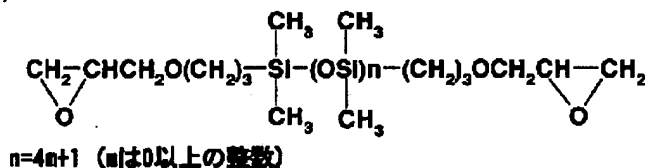
一般式(1)



[Claim 2] The liquefied closure resin constituent according to claim 2 in which a silicone denaturation liquefied epoxy resin is shown by the general formula (2).

[Formula 2]

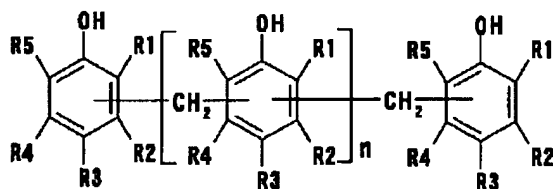
一般式(2)



[Claim 3] The liquefied closure resin constituent according to claim 2 which compounds the bisphenols (b) expressed with the silicone denaturation liquefied epoxy resin (a) whose m of a silicone denaturation liquefied epoxy resin a silicone denaturation liquefied epoxy resin is indicated to be by the general formula (2) is 0, and a general formula (3) by the pyrogenetic reaction.

[Formula 3]

一般式(3)



R_i (i=1, 2, 3, 4, 5) : 炭素数1~3のアルキル基
又はアリル基

[Claim 4] silicone -- denaturation -- liquefied -- an epoxy resin -- silicone -- denaturation -- liquefied -- an epoxy resin -- (-- a --) -- a bisphenol -- a kind -- (-- b --) -- a mole ratio -- {-- (-- a --) -- an epoxy group -- a mole ratio -- /-- (-- b --) -- a hydroxyl group -- a mole ratio --} -- one - ten -- the range -- a pyrogenetic reaction -- compounding -- being according to claim 4 -- liquefied -- the closure -- resin -- a constituent .

[Claim 5] The liquefied closure resin constituent according to claim 2 with which the epoxy resin which contains the epoxy group of two or more organic functions in [all] an epoxy resin is contained 15 to 50% of the weight.

[Claim 6] The liquefied closure resin constituent according to claim 2 which the mean particle diameter of an inorganic filler is 0.5-10 micrometers, and a maximum grain size is 27 micrometers or less, and contains an inorganic filler 20 to 40% of the weight to a liquefied closure resin constituent.

[Claim 7] The liquefied closure resin constituent according to claim 1 or 2 whose liquefied closure resin constituent is a resin constituent in which the formation of B-stage is possible.

[Claim 8] (1) The process which applies on a wafer the liquefied closure resin constituent in which B-stage is possible, (2) The dicing of the process and (3) this wafer which form this liquefied closure resin constituent into B-stage is carried out. In the manufacture approach of the semiconductor device which consists of a sticking-by-pressure process which joins the process which piece[of an individual]-izes a semiconductor device, and the semiconductor device and substrate which were piece[of (4) individuals]-ized, is made to carry out a heating flow of this liquefied closure resin constituent formed into B-stage by coincidence, and is cooled The manufacture approach of a semiconductor device that this liquefied closure resin constituent is a liquefied closure resin constituent according to claim 1 or 2.

[Claim 9] The semiconductor device manufactured using the liquefied closure resin constituent according to claim 1 to 8.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-121259

(P2002-121259A)

(43) 公開日 平成14年4月23日 (2002.4.23)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 8 G 59/20		C 0 8 G 59/20	4 J 0 0 2
59/14		59/14	4 J 0 3 6
59/50		59/50	4 M 1 0 9
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	5 F 0 6 1
C 0 8 L 63/00		C 0 8 L 63/00	Z

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-318697 (P2000-318697)

(22) 出願日 平成12年10月19日 (2000. 10. 19)

(71) 出願人 000002141

住友ベークライト株式会社

東京都品川区東品川2丁目5番8号

(72) 発明者 桂山 悟

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友

ベークライト株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液状封止樹脂組成物、半導体装置の製造方法及び半導体装置

(57) 【要約】

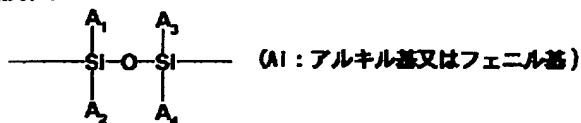
【課題】 低応力性、接着性に優れたB-ステージ化が可能な液状封止樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 二官能以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂、一般式(1)で表されるジシロキサン構造を有するシリコーン変性液状エポキシ樹脂、ジアミノジフェニルスルホン、無機フィラー、高沸点溶媒からなる液状封止樹脂組成物において、全エポキシ樹脂100重量部に対して硬化剤を当量部、全エポキシ樹脂100重量部に対して高沸点溶媒を5~20重量部含み、該液状封止樹脂組成物の硬化物の引張弾性が、5 G P a以下である液状封止樹脂組成物である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 二官能以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂、一般式（1）で表されるジシロキサン構造を有するシリコン変性液状エポキシ樹脂、ジアミノジフェニルスルホン、無機フィラー、高沸点溶媒からなる液状封止樹脂組成物において、全エポキシ樹脂100重量部*

一般式(1)



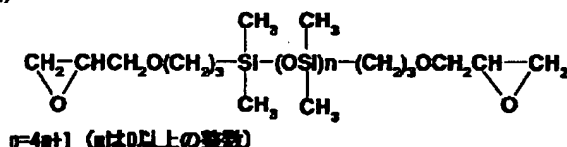
(Al: アルキル基又はフェニル基)

【請求項2】 シリコン変性液状エポキシ樹脂が、一 ※物。

般式（２）で示される請求項２記載の液状封止樹脂組成※

一般式(2)

【化2】


$$n=4m+1 \text{ (} m \text{ は } 0 \text{ 以上の整数)}$$

【請求項3】 シリコン変性液状エポキシ樹脂が、一般式（2）で示されるシリコン変性液状エポキシ樹脂

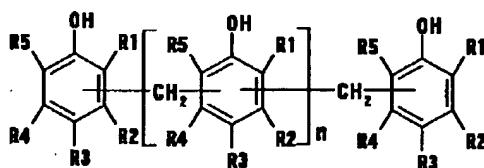
のmが0であるシリコン変性液状エポキシ樹脂（a）

と一般式(3)で表されるビスフェノール類(b)とを★

一般式(3)

20★加熱反応により合成したものである請求項2記載の液状封止樹脂組成物。

【化3】



**R₁ (i=1, 2, 3, 4, 5) : 炭素数1~3のアルキル基
又はアリル基**

【請求項4】 シリコン変性液状エポキシ樹脂が、シリコン変性液状エポキシ樹脂（a）とビスフェノール類（b）とのモル比{（a）のエポキシ基モル比／（b）の水酸基モル比}が1～10の範囲で加熱反応により合成したものである請求項4記載の液状封止樹脂組成物。

【請求項5】 全エポキシ樹脂中に二官能以上のエポキシ基を含むエポキシ樹脂が15～50重量%含まれる請求項2記載の液状封止樹脂組成物。

【請求項6】 無機フィラーの平均粒径が0.5～10 μm 、かつ最大粒径が27 μm 以下であり、液状封止樹脂組成物に対して無機フィラーを20～40重量%含む請求項2記載の液状封止樹脂組成物。

【請求項7】 液状封止樹脂組成物がB-ステージ化が可能な樹脂組成物である請求項1又は2記載の液状封止樹脂組成物。

【請求項8】 (1) B-ステージ可能な液状封止樹脂組成物をウェハー上に塗布する工程、(2) 該液状封止樹脂組成物をB-ステージ化する工程、(3) 該ウェハーを☆50

☆ダイシングし、半導体素子を個片化する工程、(4)個片化した半導体素子と基板とを接合し、同時にB-ステージ化された該液状封止樹脂組成物を加熱流動させ、冷却する圧着工程からなる半導体装置の製造方法において、該液状封止樹脂組成物が請求項1または2記載の液状封止樹脂組成物である半導体装置の製造方法。

【請求項9】 請求項1～8のいずれかに記載の液状封止樹脂組成物を用いて製作された半導体装置。

40 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐衝撃性、接着性、且つ特に低弾性率を有し、硬化物の反りが非常に小さい液状封止樹脂組成物に関するものであり、特にウェハー表面を塗布方法により封止される半導体装置用の液状封止樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年半導体チップの大型化、パッケージの多ピン化、多様化に伴い周辺材料である樹脂材料に対する信頼性の要求は年々厳しいものとなってきている。

従来はリードフレームに半導体チップを接着しモールド樹脂で封止したパッケージが主流であったが、多ピン化の限界からボールグリッドアレイ（BGA）の様なパッケージが増えてきている。BGAはモールド樹脂又は液状樹脂により封止される。しかし液状樹脂の場合、非対称構造のため、硬化後に反りが発生し、実装後にボールでの接合が不十分となる可能性がある。

【0003】これは主として、液状性を維持するために無機フィラーの添加量がモールド樹脂コンパウンドに比べ制限され、熱収縮により反りが発生するためである。またこの発生する反りのために液状樹脂硬化物内部に応力が発生し、信頼性試験、特に熱衝撃試験においてクラックが生じるおそれがある。このクラックは封止部分の面の形状が長方形になると顕著となる。このクラックが起こる原因として熱衝撃試験における冷却時の高い弾性率による応力増加や脆弱化が考えられる。

【0004】更にICチップの高集積化、高密度化とICパッケージの小型化という要求からフリップチップ実装方式が登場し、QFPなどはモールドタイプの大型パッケージから小型パッケージへ移行している。更に、パッケージの薄型化やコスト削減、同一工程でのパッケージ作製という観点からチップスケールパッケージやウェハーレベルパッケージが考案され、それに伴いアンダーフィル方式やボッティング方式、または印刷方式やスピコート法等を用いてICの保護を目的としたパッケージ実装が行われており、多種多様なパッケージ特性に合わせて液状樹脂が用いられている。しかし、そのような特殊なパッケージになると、薄いマザーボードやウェハーに塗布しなければならず、パッケージ特性を向上させるためにもパッケージの低反りが重要課題となる。

【0005】また、近年では大型サイズのチップや形が特殊なチップへの一括封止の要求があり、チップスケールパッケージにおける接続信頼性を向上させるためにも液状封止樹脂組成物の硬化物の表面平滑性は必須となる。

【0006】液状封止樹脂は一般的にエポキシ樹脂、シアネート樹脂等が用いられるが、冷却時の弾性率、脆弱化が大きく一般的にクラックに対して耐性が劣る。更に硬化物の硬化収縮率が大きいためパッケージのコプラナリティが保てないという欠点があった。そこでこれらの問題点を解決する方法として、（１）硬化物の架橋密度を下げる、（２）低応力剤を添加する等の対策が考えられる。しかし、（１）の場合は反対に熱時に接着性が劣り、（２）に関しては作業時の粘性の関係からその添加量に限界があり、効果的な方法とは言えない。

【0007】液状封止樹脂用の樹脂としてはシリコン樹脂が候補としてあげられるが、上記特性について改良できるものの、水分の透過性が高いため、水蒸気拡散によりチップの回路部分に腐食が生じるという問題がある。さらにシリコン樹脂を用いた液状封止樹脂の線膨

張係数を密着する部材と合わせ、反りを少なくするために無機フィラーを添加すると逆に流動性が劣るという問題があり、低反り性と樹脂の流動性を両立させた液状封止樹脂は今までなかった。また、上記特性を有し、且つB-ステージ化が可能な液状樹脂材料も今までなかった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、低応力性、接着性に優れたB-ステージ化が可能な液状封止樹脂組成物を提供するものであり、それらの樹脂を用いて反りの少ないパッケージを与えることを可能とし、耐熱衝撃性に優れた半導体装置を提供するものである。

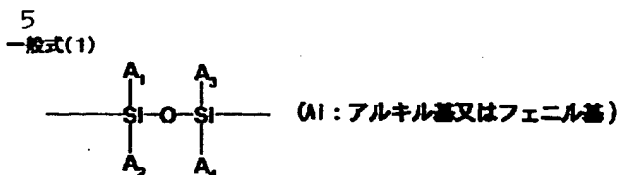
【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、二官能以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂、一般式（１）で表されるジシロキサン構造を有するシリコン変性液状エポキシ樹脂、ジアミノジフェニルスルホン、無機フィラー、高沸点溶媒からなる液状封止樹脂組成物において、全エポキシ樹脂100重量部に対して硬化剤を当量部、全エポキシ樹脂100重量部に対して高沸点溶媒を5～20重量部含み、該液状封止樹脂組成物の硬化物の引張弾性率が、5GPa以下である液状封止樹脂組成物である。更に好ましい形態としては、シリコン変性液状エポキシ樹脂が、一般式（２）で示され、シリコン変性液状エポキシ樹脂が、一般式（２）で示されるシリコン変性液状エポキシ樹脂のmが0であるシリコン変性液状エポキシ樹脂（a）と一般式（３）で表されるビスフェノール類（b）とを加熱反応により合成したものであり、シリコン変性液状エポキシ樹脂が、シリコン変性液状エポキシ樹脂（a）とビスフェノール類（b）とのモル比{（a）のエポキシ基モル比／（b）の水酸基モル比}が1～10の範囲で加熱反応により合成したものであり、全エポキシ樹脂中に二官能以上のエポキシ基を含むエポキシ樹脂が15～50重量%含まれ、無機フィラーの平均粒径が0.5～10μm、かつ最大粒径が27μm以下であり、液状封止樹脂組成物に対して無機フィラーを20～40重量%含み、B-ステージ化が可能な液状封止樹脂組成物である。

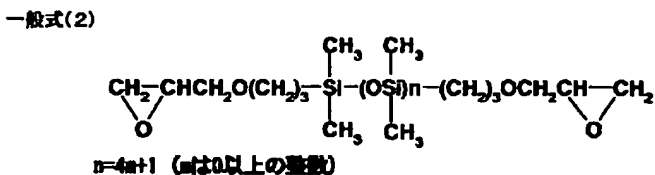
【0010】（１）B-ステージ可能な液状封止樹脂組成物をウェハー上に塗布する工程、（２）液状封止樹脂組成物をB-ステージ化する工程、（３）該ウェハーをダイシングし、半導体素子を個片化する工程、（４）個片化した半導体素子と基板と接合し、同時にB-ステージ化された液状封止樹脂組成物を加熱流動させ、冷却することによる圧着工程からなる半導体装置の製造方法において、該液状封止樹脂組成物が上記の液状封止樹脂組成物である半導体装置の製造方法である。また、上記の液状封止樹脂組成物を用いて製作された半導体装置である。

【0011】

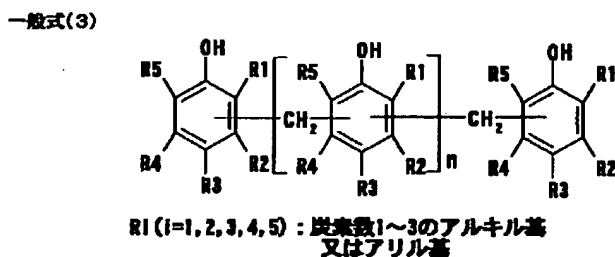
【化4】



【化5】



【化6】



【0012】

【発明の実施の形態】本発明について詳細に説明する。本発明で用いる二官能以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂としては、例えばモノヒドロキシナフタレンもしくはジヒドロキシナフタレン骨格を有するジグリシジルエーテル類、テトラメチルビスフェノールなどのビスフェニル骨格を有するグリシジルエーテルなどで、常温で結晶性を有することが望ましい。その添加量は、二官能以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂と後述のシリコーン変性液状エポキシ樹脂の合計である全エポキシ樹脂の20~40重量%であることが望ましい。20重量%未満であると、結晶性エポキシ樹脂の特性が現れず、B-ステージ化後の再熔融特性が劣化したり密着性が劣化するなどの不具合が生じ、40重量%を越えると低弾性率が損なわれ、耐熱衝撃性に弱くなる可能性がある。

【0013】後述のように硬化剤としてジアミノジフェニルスルホンにフィラーを用いる系では、B-ステージ化すると脆くなるおそれがあるため、エポキシ樹脂としてはエポキシ当量が200以上で且つエポキシ基が2官能以上のものが主成分であることが望ましい。エポキシ樹脂当量が200より小さいとB-ステージ化後の樹脂が脆く、樹脂の欠けなどを生じてしまうためである。また、半導体実装に用いられるため、エポキシ樹脂のイオン性不純物、特に加水分解性塩素は1000ppm以下であることが望ましい。

【0014】本発明で用いられる一般式(1)で表されるジシロキサン構造を有するシリコーン変性エポキシ樹脂としては、その骨格中に一般式(1)で示されるモノジシロキサン結合を有することが必要である。その例として

*としては、一般式(2)で示されるシリコーン変性エポキシ樹脂を単独、又は該シリコーン変性エポキシ樹脂と、該シリコーン変性エポキシ樹脂と反応しうる置換期を有する化合物とを反応して得られるもの、又はビスフェノールAやビスフェノールF型エポキシ樹脂のようなジシロキサン構造を有さない市販エポキシ樹脂と、エポキシ基とカルボン酸、アミン、チオール類の反応しうる置換基を有し、かつ一般式(1)で示されるモノジシロキサン構造を有する化合物と反応して得られるもの等が挙げられるがこの限りではない。また、これらの反応はエポキシ樹脂過剰下のもとで行うのが望ましい。その中で、一般式(2)で示され、且つ $m=0$ であるシリコーン変性エポキシ樹脂とビスフェノール類をエポキシ樹脂過剰下のもとで反応させて得られる反応物が本発明に好適である。 $m=1$ 以上であっても弾性率を低下させて耐熱衝撃性を発現させることは可能であるが、密着性を損なう可能性が存在するので、 $m=0$ がより好ましい。

【0015】一般式(2)で示されるシリコーン変性エポキシ樹脂とビスフェノール類の反応例としては、一般式(2)のエポキシ樹脂(a)と一般式(3)で表されるようなビスフェノール類(b)とを混合し、必要により溶媒を加え100℃以上の条件で反応させる。当量比{(a)のエポキシ当量/(b)の水酸基当量)}としては、エポキシ基の過剰な存在下での加熱反応が好ましく、(a)/(b)が1~10であることがより望ましい。これは、1未満であるとエポキシ基が残存しないので液状フェノールを添加しても、もはや反応しないためであり、10以上になると未反応原料であるシリコーン変性エポキシ樹脂が残り、硬化中にアウトガスとして周

辺部材を汚染するおそれがあるためである。液状封止樹脂組成物の硬化物の引張弾性率は5GPa以下であり、好ましくは3GPa以下である。液状封止樹脂組成物の硬化物の引張弾性率が5GPaを越えると耐熱衝撃によるクラックが増加するという問題がある。

【0016】ビスフェノール類の例としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、テトラメチルビスフェノールA、テトラメチルビスフェノールF、テトラメチルビスフェノールS、ジヒドロキシジフェニルエーテル、ジヒドロキシベンゾフェノン、 α -ヒドロキシフェノール、 m -ヒドロキシフェノール、 p -ヒドロキシフェノール、ビフェノール、テトラメチルビフェノール、エチリデンビスフェノール、メチルエチリデンビス(メチルフェノール)、 α -メチルベンジリデンビスフェノール、シクロヘキシリデンビスフェノール、アリル化ビスフェノール等が挙げられ、これらは単独でも混合して用いてもよい。

【0017】本発明で用いられる硬化剤は、ジアミノジフェニルスルホン系硬化剤が好ましい。これはB-ステージ化が可能な熱硬化性液状樹脂組成物を得るのに好ましいためである。ジアミノジフェニルスルホンの添加量は、全エポキシ樹脂当量に対し等価であることが望ましいが、樹脂硬化物特性を損なわない範囲で当量を合わせなくても差し支えない。しかし当量をずらしすぎると硬化不足を促したり、製品としての可使用時間(ポットライフ)や保管可使用時間(シェルフライフ)が損なわれるため望ましくない。

【0018】本発明で用いる無機フィラーの例としては、炭酸カルシウム、シリカ、アルミナ、窒化アルミ等が、導電性フィラーの例としては金、銀、銅、ニッケル、アルミニウム、カーボン等が挙げられる。用途によりこれらを複数混合してもよいが、信頼性、コストの点で絶縁性の場合シリカが、導電性の場合銀が好ましい。その添加量は液状樹脂としての特性(耐湿性、作業性)を保つため、液状樹脂組成物の20~60重量%であることが好ましい。20重量%を下回ると耐湿性が劣り、60重量%を上回ると製品粘度の上昇を導き、作業性に支障をきたし、且つ低弾性率であるという本発明の意図からはずれてしまうからである。本発明の無機フィラーは、平均粒径が0.5~10 μ mで最大粒径が27 μ m以下であることが好ましい。平均粒径が0.5 μ m未満であると液状樹脂組成物の粘度が高くなり取扱性が悪くなり、平均粒径が10 μ mを越えると複雑な表面を有するウェハーや基板に対して対応できにくくなるという問題があり、最大粒径が27 μ mを越えると塗布厚みを薄く設定できにくいという問題がある。

【0019】本発明では高沸点溶媒を用いる。高沸点溶媒としては、例えば、 γ -ブチロラクトンなどの環式ケトン類やエチレングリコール類などがある。高沸点溶媒の添加量としては、全エポキシ樹脂100重量部に

して高沸点溶媒は5~20重量部である。高沸点溶媒が5重量部未満であれば、樹脂材料粘度が高くなり、作業性に劣るという問題があり、高沸点溶媒が20重量部を越えると系の粘度が下がりすぎ、塗布面上ではじいてしまうという問題がある。

【0020】本発明は硬化促進剤を用いることができる。硬化促進剤としては、例えば、一般的にエポキシ樹脂の硬化促進剤として用いられるものであり、イミダゾール類、リン化合物、ジアザ化合物、第三級アミン等を挙げることが出来る。

【0021】また、液状封止樹脂組成物には、前記の必須成分の他に必要に応じて他の樹脂や反応を促進するための触媒、希釈剤、顔料、カップリング剤、難燃剤、レベリング剤、消泡剤等の添加物を用いても差し支えない。

【0022】本発明で用いる液状封止樹脂組成物の製造方法は、まずエポキシ樹脂(固形の場合は溶剤で溶融させる)、ジアミノジフェニルスルホン、フィラー等を秤量し、ロール混練等を用いて均一分散させる。さらに脱泡して作製する。

【0023】本発明による液状封止樹脂組成物の引張弾性率は3GPa以下である。引張弾性率が3GPaを越えると耐熱衝撃試験時の応力緩和性が弱くなり、半導体装置のチップクラックなどのパッケージ不良をまねく可能性がある。

【0024】本発明の半導体装置の製造方法は、基板もしくは電気回路が形成されたウェハー又はチップに液状封止樹脂組成物を塗布する。液状封止樹脂組成物を塗布する方法は、印刷、ディスペンス、スピコート、転写等従来から知られていた方法を用いることが出来る。その中で印刷法が望ましい。これは膜厚を制御しやすく、使用する樹脂の無駄を少なくできるという利点がある。ついで、塗布された液状封止樹脂組成物をB-ステージ化する工程、ウェハーをダイシングし、半導体素子を個片化する工程、個片化した半導体素子と基板とを接合し、同時にB-ステージ化された液状封止樹脂組成物を加熱流動させ、冷却する圧着工程からなる半導体装置の製造方法である。

【0025】本発明で用いる液状封止樹脂組成物は、B-ステージが可能な樹脂組成物である。本発明でいうB-ステージ可能とは、樹脂組成物を塗布した後、比較的低い温度で反応を進め、タックフリーの状態にすることができ、常温の保管温度で1ヶ月以上ほとんど反応が進行せず、パンプ接合時など高温で再溶融し、接着できる特性を有するものである。

【0026】そのメカニズムは活性水素とエポキシ樹脂の反応性を利用したものや、結晶性化合物を一旦溶媒に溶解させた後溶媒を揮発させてタックフリーにする方法などがある。本発明においては後者の手法を取っている。溶媒としては極性溶媒を使用することが望ましい。

極性溶媒の例としては、アルコール類、フェノール類、ケトン類など極性基を有する化合物が挙げられ、高沸点を有するものが望ましい。非極性溶媒であると、樹脂材料組成物全体の溶解性に支障をきたすおそれがあるからである。その他の半導体装置の製造方法は従来の公知の方法を用いることができる。

【0027】

【実施例】＜シリコン変性エポキシ樹脂の反応物の製造例（変性樹脂-1）＞一般式（2）において $m=0$ のエポキシ樹脂（エポキシ当量181）100g、ビスフェノールA（水酸基当量114）18gに触媒としてトリフェニルフォスフィン1gを添加し、180℃で3時間反応させて変性樹脂-1を得た。

【0028】＜シリコン変性エポキシ樹脂の反応物の製造例（変性樹脂-2）＞一般式（2）において $m=1$ のエポキシ樹脂（エポキシ当量330）100g、ビスフェノールF（水酸基当量100）18gに触媒としてトリフェニルフォスフィン1gを添加し、180℃で3時間反応させて変性樹脂-2を得た。

【0029】＜実施例1-2、比較例1-3＞表1の処方に従って秤量し、ミキサーにて混練し、真空脱泡後、液状樹脂組成物を作製した。次に特性を把握するため以下の代用特性を評価した。

（1）引張弾性率：評価サンプルとして、10.0×100.0×0.5mmのキャビティを有するアルミ板上に液状封止樹脂組成物をスクリーン印刷で塗布し、それを100℃/180分の硬化炉でB-ステージ化させてから150℃の硬化炉で60分間静置させたものを使用した。その試験片をオリエンテック製テンシロン/RTA-100を用いて試験速度1mm/分で測定し、得られたS-

Sカーブから引っ張り弾性率を評価した。

（2）反り：樹脂材料組成物の反りの評価として、厚さ250μmの銀メッキ付き銅フレームに作製した液状封止樹脂組成物を適時大きさ15×6mmの大きさに印刷し、100℃/180分の硬化炉でB-ステージ化してから15×6×0.3mmのシリコンチップを150℃/1秒でマウントして、150℃/60分で硬化接着させた。低応力性の尺度として接触式表面荒さ計を用いて長手方向のチップの変位を測定し、その高低差により反り量を測定した。

（3）接着強度：有機基板としてBTレジン製基板上に、ソルダーレジスト（太陽インキ社製PSR-4000/CA-40）を形成した表面に液状封止樹脂組成物を塗布し、100℃/180分の硬化炉でB-ステージ化させてから2×2mm角のシリコンチップを150℃/1秒後でマウントし、150℃/60分で硬化接着させた。240℃/10秒後における接着力の目安としてダイシエ強度をプリングゲージ（マニュアルダイシエ強度測定機）測定した。

（4）耐熱衝撃試験：（3）で用いた基板に、評価する液状封止樹脂組成物と同じ液状封止樹脂組成物に超微細シリカ（商品名アエロジル）を5重量%添加し、増粘させた材料をダム材して、10mm×20mm×1mmのキャビティをあらかじめ形成した。さらにこのキャビティに同じ液状封止樹脂組成物を塗布し、硬化させてサンプルを作製した。このサンプル（ $n=10$ ）を-65℃から150℃の熱サイクル試験にかけ、1000サイクル後の表面クラックの有無を観察した。

【0030】上記の測定結果を表1に示す。

【表1】

表1

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
変性樹脂-1	100	100		100	100
変性樹脂-2			100		
結晶性ビフェニル 型エポキシ樹脂	50	100	100		50
ジアミノジフェニル スルホン	20	17	20	10	20
γ-ブチロラクトン	15	15	15	10	15
フィラー*1	55	60	50	50	120
B-ステージ性*2	非常に良好	非常に良好	良好	不良	良好
弾性率(GPa)	0.4	1.5	1.0	0.3	9.0
反り特性(μm)	5	9	9	3	110
接着強度 (N/2x2mm)	30.0	54.0	10.0	17.4	44.0
硬化後					
B-ステージ 2週間後	31.2	53.2	9.4	N/A	44.2
B-ステージ 1ヶ月後	30.5	53.5	8.6	N/A	44.0
耐熱衝撃試験に よるクラック数	0/10	0/10	5/10	0/10	8/10

*1 球状シリカ：平均粒径：5μm、最大粒径：23μm

*2 再溶解性が150℃/2sec以内に速やかに発現することを良好とする

【0031】表1に示したように、実施例1及び2では被着体に対する反り量が低く、パッケージにかかるストレスを緩和することが出来るため、耐熱衝撃試験にも強いという結果を示した。また、これらの液状封止樹脂組成物はB-ステージ化も容易に行うことが出来、またそのライフも1ヶ月以上有していることが分かった。ただし、実施例3のように、反応物に用いるエポキシ樹脂やビスフェノール類によっては、B-ステージ性は良好なものの反応溶融物の低応力化が達成できず反り量が高くなり、耐熱衝撃性も劣るという結果が得られた。一方、比較例1では低弾性率を有する材料ではあるものの、B-ステージ性に乏しく、本発明の意図に反する。また、比較例2ではB-ステージ化は可能なものの、反り量が大きく、また弾性率が高くなり、パッケージにかかるストレスを緩和できずに耐熱衝撃試験に対して不良が発生*

*した。

【0032】

【発明の効果】本発明の液状封止樹脂組成物で封止することにより、B-ステージが可能で且つ低弾性率、高信頼性を有し、パッケージの反りを非常に低減させることが可能な液状封止樹脂組成物を得ることができた。本発明の液状封止樹脂組成物により高性能の半導体実装が可能となり、工業的メリットは大きい。更に本材料の用途としては、デバイスとマザーボードとのダイアタッチ用途の他に、熱放散性を向上させるためにメタルのヒートシンクを具備したE-BGA (Enhanced Ball Grid Array) などで使用されるヒートシンクと基板との接着剤、またはフリップチップやウェハーレベルCSP (Chip Scale Package) などの実装において、ダイアタッチ用及びパンプ保護やメタルポストの封止を同時に実現できるNCP (Non Conductive Paste) やNCF (Non Conductive Film) などにも適用できる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

識別記号

FI

テーマコード(参考)

H01L 21/56

H01L 21/56

E

23/29

23/30

R

23/31

Fターム(参考) 4J002 CD05W CD06W CD11X CD20X
CP05X DA017 DA077 DA087
DA097 DE147 DE237 DF017
DJ017 EC048 EL068 EV216
FD017 FD146 GQ05 HA05
4J036 AA05 AD04 AD07 AF05 AF15
AJ21 AK17 CA08 DD05 FA02
FA03 FA04 FA05 JA07 KA01
4M109 AA01 BA07 CA04 CA12 CA26
EA02 EA10 EA20 EB02 EB04
EB06 EB07 EB08 EB11 EB13
EB18 EC04 EC20 GA10
5F061 AA01 BA07 CA04 CA12 CA26
FA06

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.